

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 82103253.9

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 C 1/20, C 07 C 11/02**

22 Anmeldetag: 17.04.82

30 Priorität: 13.05.81 DE 3118954

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**  
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.11.82  
Patentblatt 82/47

72 Erfinder: **Vogt, Wilhelm, Dr., Bellerstrasse 74,**  
**D-5030 Hürth (DE)**  
Erfinder: **Glaser, Hermann, Magdalenenweg 16,**  
**D-5042 Erftstadt (DE)**  
Erfinder: **Koch, Jürgen, Dr., Am Römerkanal 10a,**  
**D-5040 Brühl (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT NL**

54 Verfahren zur Herstellung von Olefinen.

57 Beim Verfahren zur Herstellung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefinen aus Methanol, Dimethylether und gegebenenfalls Wasserdampf enthaltenden Gasgemischen in Gegenwart von Katalysatoren bei Temperaturen von 250 bis 500 °C und Drucken von 0,1 bis 6 bar unter Rückführung der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe verdampft man zu Beginn ein Methanol/Wasser-Gemisch im Volumenverhältnis 1 : (0 bis 2) und setzt es in einem den Katalysator enthaltenden Reaktor um, teilkondensiert die Reaktionsgase durch Abkühlung, trennt in einem Abscheider in drei Phasen auf, zieht die aus höheren Aliphaten und Aromaten bestehende Ölphase ab, wäscht die verbleibende wässrige Phase und die Gasphase in einer Waschkolonne bei Drucken von 1 bis 40 bar mit Wasser, zieht über Kopf ein überwiegend C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine enthaltendes gasförmiges Kohlenwasserstoffgemisch ab und trennt es in an sich bekannter Weise auf, zieht aus der Blase der Waschkolonne eine das nicht umgesetzte Methanol und den als Zwischenprodukt gebildeten Dimethylether enthaltende wässrige Phase ab und destilliert daraus in einer Abstreifkolonne Methanol und Dimethylether ab und führt sie in den Reaktor zurück, während man aus der Blase der Abstreifkolonne das Wasser abzieht.

**EP 0 065 112 A1**

## 5 Verfahren zur Herstellung von Olefinen

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefinen aus Methanol, Dimethylether und gegebenenfalls Wasserdampf enthaltenden Gasgemischen in Gegenwart von Katalysatoren bei Temperaturen von 250 bis 500°C und Drucken von 0,1 bis 6 bar unter Rückführung der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe.

15 Ein derartiges Verfahren ist im wesentlichen aus der US-PS 4,052,479 bekannt. Die Raumgeschwindigkeiten (liquid hourly space velocity = LHSV) liegen hierbei sehr hoch, nämlich im Bereich von 50 - 1000 Liter flüssiges Methanol und Dimethylether je Liter Katalysator und Stunde, um den Umsatz der Ausgangsstoffe auf 5 bis 25 % zu begrenzen.

25 Ein ähnliches Verfahren, wobei jedoch das Ausgangsgemisch kein Wasser enthält, ist in der US-PS 4,062,905 beschrieben. Die LHSV beträgt dort nur 0,1 bis 200, vorzugsweise 1 bis 20.

Bei beiden Verfahren werden als Katalysatoren verschiedene Arten von Zeolithen verwendet, bevorzugt der Typ H ZSM-5. 30 Die Zeolithe weisen meist ein  $SiO_2 : Al_2O_3$ -Verhältnis von 10-60 auf und werden mit einem  $SiO_2$ - oder  $Al_2O_3$ -Gel als Verfestiger zum Katalysator geformt, der in körniger Form (Korngröße 3-6 mm) in Festbettreaktoren oder als Pulver (Korngröße 30 - 150  $\mu m$ ) in Wirbelbettreaktoren eingesetzt 35 werden kann. Diese Angaben haben auch für das Verfahren der Erfindung Gültigkeit.

- Es ist jedoch bisher noch kein brauchbares Verfahren für die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte bekannt geworden. Report No. 111, Process Economics Program, SRI, Menlo Park, California, "Methanol as a chemical raw material" von Park L. Morse, 1977, beschreibt lediglich ein Zwei-
- 5 stufen-Verfahren, wobei in einem 1. Reaktor Methanol zu Dimethylether und Wasserdampf und in einem 2. Reaktor Dimethylether seinerseits zu Ethylen und Wasserdampf gespalten wird.
- 10 Das Verfahren der Erfindung ist nun dadurch gekennzeichnet, daß man zu Beginn ein Methanol/Wasser-Gemisch im Volumenverhältnis 1 : (0 bis 2) verdampft und in einem den Katalysator enthaltenden Reaktor umsetzt, die Reaktions-
- 15 gasen durch Abkühlung teilkondensiert, in einem Abscheider in drei Phasen auftrennt, die aus höheren Aliphaten und Aromaten bestehende Ölphase abzieht, die verbleibende wäßrige Phase und die Gasphase in einer Waschkolonne bei Drucken von 1 - 40 bar mit Wasser wäscht, über Kopf ein
- 20 überwiegend C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine enthaltendes gasförmiges Kohlenwasserstoffgemisch abzieht und in an sich bekannter Weise auftrennt, aus der Blase der Waschkolonne eine das nicht umgesetzte Methanol und den als Zwischenprodukt gebildeten Dimethylether enthaltende wäßrige Phase ab-
- 25 zieht und daraus in einer Abstreifkolonne Methanol und Dimethylether abdestilliert und in den Reaktor zurückführt, während man aus der Blase der Abstreifkolonne das Wasser abzieht.
- 30 Das Verfahren der Erfindung kann weiterhin wahlweise und bevorzugt dadurch gekennzeichnet sein, daß
- a) der Katalysator einen Zeolith vom Typ H ZSM-5 enthält und die Umsetzung bei Drucken von 0,1 - 3 bar und, ent-
- 35 sprechend dem allmählichen Aktivitätsabfall des Katalysators, bei von 280° bis 360°C ansteigenden Temperaturen stattfindet;

- b) man durch Steuerung der Reaktionstemperatur das Methanol bei jedem Durchgang jeweils nur bis zu höchstens 80 % zu Kohlenwasserstoffen umsetzt;
- 5 c) die Waschkolonne eine obere Absorptionszone, eine untere Abtriebszone sowie einen Ölabscheider für auskondensierende Kohlenwasserstoffe enthält;
- 10 d) man in der Waschkolonne 1 Liter Waschwasser je 3 - 200 Normliter über Kopf abgezogenes, gasförmiges Kohlenwasserstoffgemisch einsetzt;
- e) die Temperatur in der Blase um 5 - 40°C höher liegt als am Kopf der Waschkolonne;
- 15 f) man einen Teil der aus der Blase der Waschkolonne abgezogenen Waschlösung verdampft und in den Reaktor zurückführt;
- 20 g) die Abstreifzone bei der Siedetemperatur des Wassers betrieben wird;
- h) man von dem aus der Blase der Abstreifkolonne abgezogenen Wasser mindestens einen dem jeweils gebildeten Reaktionswasser entsprechenden Anteil aus dem System ausschleust;
- 25 i) man einen Teil des aus der Blase der Abstreifkolonne abgezogenen Wassers abkühlt und auf den Kopf der Waschkolonne zurückführt;
- 30 j) man einen Teil des aus der Blase der Abstreifkolonne abgezogenen Wassers zur Verdünnung des Methanols in den Reaktor zurückführt.

35

Die Umsetzung gemäß der Erfindung kann ausgeführt werden, indem man Methanol in dampfförmigem Zustand bei Raumgeschwindigkeiten von  $LHSV = 0,1 - 10$  l flüssiges Methanol/l Kat . h über den Katalysator leitet, dessen Temperatur im Bereich von  $250^{\circ}\text{C}$  bis  $500^{\circ}\text{C}$  eingestellt wird, und zwar in Abhängigkeit von der Startaktivität des Katalysators und vom im Laufe des Betriebes auftretenden Aktivitätsverlust. Der für einen Katalysator vom H ZSM-5-Typ einzuhaltende engere Temperaturbereich beginnt in frischem Katalysatorzustand bei  $280^{\circ}\text{C}$  und sollte nach allmählichem Aktivitätsverlust bei  $360^{\circ}\text{C}$  enden, da eine Kompensation des Aktivitätsverlustes durch Temperaturerhöhung über  $360^{\circ}\text{C}$  hinaus den unerwünschten Gehalt an höheren (ab  $\text{C}_5$ ), insbesondere aromatischen Kohlenwasserstoffen im Reaktionsprodukt-Gemisch steigert. In diesem sind außer aliphatischen Verbindungen Benzol, Toluol und Isomere des Xylols, Tri- und Tetramethylbenzols enthalten.

Dem Ziel dieser Erfindung, einen möglichst hohen Anteil niederer Olefine ( $\text{C}_2 - \text{C}_4$ ) als Reaktionsprodukt zu erzeugen, wirkt die Steigerung des Reaktionsdruckes entgegen. Es ist zwar prinzipiell möglich, die Methanolspaltung bei Drucken oberhalb 10 bar auszuführen, doch sollte man im Hinblick auf die vorgenannte Absicht einen Reaktor-druck von 6 bar, bevorzugt 3 bar, nicht überschreiten.

Ein Zusatz von Wasser zum Methanol im Volumenverhältnis  $(0,1 - 2) : 1$  drängt die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe zugunsten der gewünschten niederen Olefine zurück.

Unter Einhaltung dieser Voraussetzungen ist der Umsatz von Methanol zu niederen Olefinen zusätzlich in erheblichem Maße vom Methanolumsatz überhaupt abhängig, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist:

Umsatz von  $\text{CH}_3\text{OH}$  zu  
Kohlenwasserstoffen  
allgemein in %:

$\text{C}_2$                        $\text{C}_3$                       Öl  
(Mol% C vom einges. C)

	90	24,7	11,8	28,9
5	81	29,9	15,5	22,3
	69	31,6	18,2	19,3
	59	31,8	20,2	17,3
	51	33,8	22,2	15,6
	44	34,0	22,8	11,9

10

Es liegt deshalb nahe, sich auf Methanol-Umsätze zu Kohlenwasserstoffen  $\leq 80\%$  zu beschränken, wobei ein Teil des nicht zu Kohlenwasserstoffen umgesetzten Methanols bis zur Zwischenstufe Dimethylether reagiert.

15

Es ist ein wesentlicher Bestandteil des hier beschriebenen Verfahrens, im einfachen Durchgang durch den Reaktor nicht zu Kohlenwasserstoffen umgesetztes Methanol und Dimethylether im Kreislauf zu führen und auf diese Weise vollständig umzusetzen. Diese Bedingung muß von einem technisch brauchbaren Verfahren erfüllt werden können.

20

Zur Rückführung des nichtumgesetzten Methanols und des Dimethylethers eignet sich eine Wasserwäsche mit angeschlossener Abstreifkolonne, wobei die Waschkolonne unter dem Druck des Reaktors betrieben werden kann; jedoch ist es wirtschaftlich vorteilhaft, den Betriebsdruck zwecks Verringerung der Waschwassermenge mittels eines zwischen Reaktor und Waschkolonne angeordneten Kompressors auf erhöhten Druck bis zu 40 bar, vorzugsweise bis zu 20 bar, zu bringen, da das erzeugte olefinische Kohlenwasserstoffgas in der nicht mehr zur Erfindung gehörenden nachgeschalteten Trennanlage ohnehin unter erhöhtem Druck weiterverarbeitet werden muß.

25

30

Die erfindungsgemäße Arbeitsweise sei anhand der Zeichnung erläutert, wobei Förderorgane (ausgenommen Kompressor 11) nicht gezeichnet sind.

5 Über die Leitungen 1 und 2 werden Methanol bzw. Wasser  
im Verhältnis 1 : (0 bis 2) über den Verdampfer 3 dem  
Reaktor 4 zugeführt. Der Reaktor 4 ist entweder ein Fest-  
bettreaktor, der mit Zeolith-Katalysator gefüllt ist oder  
10 ein Wirbelbettreaktor einschließlich Abscheidevorrichtung  
zur Vermeidung staubförmigen Austrags. Das aus einem brei-  
ten Spektrum aliphatischer und aromatischer Kohlenwasser-  
stoffe sowie unumgesetztem Methanol und Dimethylether be-  
stehende gasförmige Reaktionsprodukt wird im Kondensator  
5 bei ca. 25°C teilverflüssigt und im Abscheider 6 in ei-  
15 ne Wasser-, eine Öl- und eine Gasphase zerlegt, von de-  
nen die aus höheren Aliphaten und Aromaten bestehende Öl-  
phase, die einen guten Kraftstoff (Benzin) darstellt, bei  
7 aus der Anlage abgezogen wird, während die Wasser- und  
Gasphase über die Leitungen 8 bzw. 9 in die Waschkolonne  
20 10 eingeleitet werden. Der Gasstrom kann mit Hilfe des  
Kompressors 11 auf einen Druck von bis zu 40 bar gebracht  
werden, unter dem dann auch die Waschkolonne 10 steht,  
die eine (obere), aus beispielsweise 20 Glockenböden be-  
stehende Absorptionszone sowie eine (untere) Abtriebszo-  
25 ne enthält. Der Absorptionsbereich wird mit 1 l Wasch-  
wasser von z.B. 20 - 40°C je 3 - 200 l über die Leitung  
12 ausströmendem Produktgas (120 - 200 l bei 40 bar; 60 -  
100 l bei 20 bar; 3 - 5 l bei 1 bar, wobei die Gasliter  
jeweils unter Normalbedingungen (1,013 bar und 273,15 K)  
30 gemessen sind) beaufschlagt, das nach Trocknung einer  
Tieftemperatur-Gaszerlegung zugeführt wird, die nicht Ge-  
genstand der Erfindung ist.

Das Waschwasser löst Methanol und Dimethylether aus dem  
35 Produktgasstrom; ebenso werden in geringem Umfange Koh-  
lenwasserstoffe gelöst, so daß es zweckmäßig ist, diese

- in der Abtriebszone der Kolonne 10 durch von unten entgegenströmenden Dimethylether auszutreiben, wobei die Blase der Waschkolonne auf z.B. 30 - 60°C geheizt wird. Die Temperatur in der Blase sollte stets 5 bis 40°C höher liegen als die Kopftemperatur der Waschkolonne 10, damit ein Teil des Dimethylethers ausgetrieben werden und in der Abtriebszone nach oben strömen kann. Infolge der Volumenverminderung der Produktgasmenge beim Lösen des Dimethyletheranteils in Wasser tritt Übersättigung des Gasstromes an höheren Kohlenwasserstoffen ein, so daß diese teilweise als Ölphase in der Waschkolonne ausfallen, über den Ölabscheider 13 ausgeschleust und gegebenenfalls nach Entspannen zwecks Entgasung dem Abscheider 6 zugeführt werden. Die aus der Blase der Waschkolonne 10 abgezogene Waschlösung wird über die Leitung 14 in die Abstreifkolonne 15 eingeleitet und in dieser von Methanol und Dimethylether befreit, die in teils flüssigem, teils gasförmigem Zustand über die Leitungen 16 bzw. 17 in den Reaktor 4 zurückgeleitet werden. Der Betriebsdruck in der Abstreifkolonne 15 ist variabel, so daß der Druck, unter dem Methanol und Dimethylether an deren Kopf abgezogen werden, auf den Reaktoreingangsdruck abgestimmt werden kann.
- 25 Das in der Blase der Abstreifkolonne 15 anfallende Wasser (Temperatur z.B. 103 - 108°C) wird teilweise nach erforderlicher Kühlung mittels der Wärmeaustauscher 18 und 19 über die Leitung 20 in die Waschkolonne 10 als Waschwasser von z.B. 20 - 40°C zurückgeführt und gegebenenfalls teilweise über die Leitung 21 zum Reaktor 4 zurückgeleitet, wobei der Wasserzusatz durch Leitung 2 unterbunden werden kann. Alternativ wird der gleiche Zweck, das für den Reaktor gegebenenfalls benötigte Wasser aus dem Waschkreislauf zu entnehmen, auch dadurch erreicht, daß man die Abstreifkolonne 15 bei hoher Kopf-



temperatur, bevorzugt oberhalb 90°C, betreibt, so daß das durch die Leitungen 16 und 17 zum Reaktor 4 zurückfließende Kopfprodukt die gewünschte, für den Reaktor erforderliche stündliche Wassermenge mitbringt. Noch  
5 einfacher ist es, statt dessen gleich einen Teil der aus der Blase der Waschkolonne 10 abgezogenen Waschlösung über Leitung 22 in den Verdampfer 3 zurückzuführen. Die bei jedem Durchgang aus Methanol bzw. Dimethylether abgespaltene Wassermenge wird über Leitung 23 abgezogen,  
10 so daß die gesamte Wassermenge innerhalb der Anlage konstant bleibt.

Als Vorteil der hier beschriebenen Arbeitsweise ist hervorzuheben, daß dabei nur ein einziger Reaktor erforderlich  
15 ist und nicht umgesetztes Methanol und Dimethylether nicht in einem weiteren Reaktor umgesetzt werden müssen.

#### 20 Beispiel 1

Über die Eingangsleitungen 1 und 2 werden stündlich 3 l Methanol (= 2377 g CH<sub>3</sub>OH) und 3 l Wasser (Vol.-Verhältnis 1 : 1) in den Verdampfer 3 gepumpt. Das verdampfte  
25 Methanol-Wasser-Gemisch wird mit einer Anfangstemperatur von 320°C und bei 1,2 bar Druck in den Reaktionsofen 4 geleitet. Dieser Festbettreaktor 4 ist mit 1 l eines 3 mm Extrudates aus 80 Gew% H ZSM-5-Zeolith und 20 Gew% Bindemittel gefüllt. Die LHSV ist demnach 3. Das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch wird im nachgeschalteten  
30 Kondensator 5 auf etwa 25°C abgekühlt und im Abscheider 6 in eine Öl-, eine Wasser- und eine Gasphase zerlegt, von denen die aus höheren Aliphaten und Aromaten bestehende Ölphase über Leitung 7 aus der Anlage abgezogen wird. Die wäßrige Phase wird über die Leitung 9  
35

auf den Abtriebsteil der Waschkolonne 10 gepumpt, während die gasförmigen Produkte über die Leitung 8 mit dem Kompressor 11 bei 20 bar der Waschkolonne 10 unterhalb des Absorptionsteils zugeführt werden. Der Kopf  
 5 der Waschkolonne 10 wird stündlich über die Leitung 20 mit ca. 5 l Wasser von 25°C beaufschlagt, um das im Reaktor 4 nicht umgesetzte Methanol und den als Zwischenprodukt auftretenden Dimethylether aus dem Gasgemisch auszuwaschen. Über die Leitung 12 können aus der Waschkolonne 10 stündlich ca. 417 l (gerechnet bei 1,013 bar  
 10 und 273,15 K) eines Gasgemisches bestehend aus (Vol%):

	0,4 %	CO
	3,7 %	CH <sub>4</sub>
15	51,2 %	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
	31,5 %	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
	11,8 %	C <sub>4</sub> -Kohlenwasserstoffe
	1,4 %	höhere Kohlenwasserstoffe

20 erhalten werden. (Die partialdruckmäßig vorhandenen etwa 2,5 Vol% Wasserdampf sind hierbei unberücksichtigt gelassen.) Die gesammelten Ölanteile (363 g/h) aus dem Abscheider 6 und dem Ölabscheider 13 werden bei 7 abgezogen. Die Sumpftemperatur im Abtriebsteil der Waschkolonne 10 beträgt 40°C. Die Temperatur des Reaktors 4 ist  
 25 mit 320°C so eingestellt, daß bei einfachem Durchgang 80 % des Methanols zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden. Nicht umgesetztes Methanol (8 %) und entstandener Dimethylether (12 %, bzw. auf eingesetztes Methanol) werden  
 30 zusammen mit dem Waschwasser über die Leitung 14 der Abstreifkolonne 15 zugeführt, deren Sumpf auf 104°C beheizt ist. Im Kopf der Kolonne 15 werden über die Leitung 16 190 g/h Methanol und (über Leitung 17) 205 g/h (100 Normliter/h) gasförmiger Dimethylether nach Passieren  
 35 des Verdampfers 3 in den Reaktor 4 zurückgeleitet.

Unter diesen Bedingungen werden, auf eingesetztes Methanol bezogen, im Durchschnitt an flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukten erhalten (C-%):

5	0,1 %	CO
	1,0 %	CH <sub>4</sub>
	26 %	Ethylen
	24 %	Propylen
	12 %	Butylene
10	36,9 %	höhere aliphatische und aromatische KW.

Das Absinken der Aktivität des Katalysators wird durch Anhebung der Temperatur bis 360°C ausgeglichen. Nach 24 Stunden schaltet man auf einen bereitgehaltenen Reaktor mit reaktiviertem Katalysator um. Gleichzeitig wird der desaktivierte Katalysator oxydativ regeneriert.

#### Beispiel 2

20

Man verfährt wie in Beispiel 1, jedoch mit folgenden Ausnahmen:

Die Temperatur im Reaktor 4 wird bei 300°C gehalten, wodurch der Umsatz des Methanols zu Kohlenwasserstoffen im einfachen Durchgang auf 60 % begrenzt wird. Über die Leitung 16 werden 380 g/h Methanol und (über Leitung 17) 195 g/h gasförmiger Dimethylether in den Reaktor 4 zurückgeleitet. Aus den Abscheidern 6 und 13 wird über Leitung 7 310 g/h Ölphase abgezogen. Über Leitung 12 fallen 458 l/h (gerechnet bei 1,013 bar und 273,15 K) des folgenden Gasgemisches an (Vol%):

	0,7 %	CO
35	3,1 %	CH <sub>4</sub>
	50,7 %	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
	31,3 %	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
	13,6 %	C <sub>4</sub> -KW

Die partialdruckmäßig vorhandenen 2,5 Vol% Wasserdampf sind hierbei unberücksichtigt gelassen.

5 Die Ausbeute an flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukten, bezogen auf das eingesetzte Methanol, beträgt für

	CO	=	0,2	C-%
	CH <sub>4</sub>	=	1,0	C-%
10	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	=	28,0	C-%
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	=	25,9	C-%
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	=	13,0	C-%
	höhere Aliphaten und Aromaten	=	31,5	C-%.

15

### Beispiel 3

20 Analog den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen werden bei 320°C über 1 l Katalysator 3 l Methanol (= 2377 g) und 3 l Wasser geleitet. Die gasförmigen Produkte werden nach Abkühlung auf 25°C in Kondensator 5 und nach Abscheidung einer Öl- und Wasserphase im Abscheider 6 über die Leitung 9 ohne Kompression der Waschkolonne 10 zugeführt.

25 Auf den Kopf der Kolonne 10 werden stündlich 150 l Wasser von 25°C zur Entfernung des im Reaktionsgas enthaltenen nicht umgesetzten Methanols und des Dimethylethers gepumpt. Zur Verringerung der im Waschwasser gelösten Kohlenwasserstoffe wird der Sumpf der Kolonne 10

30 auf 40°C erwärmt. Am Kopf der Waschkolonne 10 werden stündlich im Mittel 460 Normliter eines Gasgemischs bestehend aus

	0,7 Vol%	CO
	3,6 "	CH <sub>4</sub>
	47,0 "	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
	28,9 "	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
5	10,8 "	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
	9,0 "	höhere KW (C <sub>5</sub> - C <sub>8</sub> )

abgezogen. Die partialdruckmäßig vorhandenen etwa 2,5 Vol% Wasserdampf sind hierbei unberücksichtigt gelassen. Aus den Abscheidern 6 und 13 werden stündlich 214 g Flüssigprodukte abgezogen, die hauptsächlich aus den Aromaten Benzol, Toluol, den Xylolen und Mesitylen bestehen. Über die Leitung 16 werden 190 g/h Methanol und (über Leitung 17) 205 g/h gasförmiger Dimethylether in den Reaktor 4 zurückgeleitet. Aus dem eingesetzten Methanol werden erhalten (C-%):

	0,2 %	CO
	1,0 %	CH <sub>4</sub>
20	26,0 %	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
	24,0 %	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
	12,0 %	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
	36,8 %	höhere Aliphaten und Aromaten.

25

#### Beispiel 4

Analog den in Beispiel 3 angegebenen Bedingungen werden bei 320°C über 1 l Katalysator 3 l Methanol (= 2377 g), jedoch kein Wasser, geleitet. Am Kopf der Waschkolonne 10 werden stündlich im Mittel 415,5 Normliter eines Gasgemisches bestehend aus:

0065112

1,2 Vol% CO  
 4,0 Vol% CH<sub>4</sub>  
 42,65 Vol% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
 27,23 Vol% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>  
 5 12,8 Vol% C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>  
 12,1 Vol% höhere KW (C<sub>5</sub> - C<sub>8</sub>) entnommen.

Aus den Abscheidern 6 und 13 werden stündlich 242 g an  
 Flüssigprodukten abgezogen, die hauptsächlich aus den  
 10 Aromaten Benzol, Toluol, den Xylolen und Mesitylen be-  
 stehen. Über die Leitung 16 werden 170 g/h Methanol und  
 (über Leitung 17) 185 g/h gasförmiger Dimethylether in  
 den Reaktor 4 zurückgeleitet. Aus dem eingesetzten Metha-  
 nol werden erhalten (C-%):

15 0,3 % CO  
 1,0 % CH<sub>4</sub>  
 21,3 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
 20,4 % C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>  
 20 12,8 % C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>  
 42,7 % höhere Aliphaten und Aromaten.

#### Beispiel 5

25

Man verfährt wie in Beispiel 1. Der Druck in der Wasch-  
 kolonne 10 wird auf 40 bar erhöht. Über die Leitung 12  
 werden der Waschkolonne 10 stündlich 396 Normliter ei-  
 nes Gases bestehend aus:

30

0,42 Vol% CO  
 4,2 Vol% CH<sub>4</sub>  
 54,63 Vol% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
 31,93 Vol% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>  
 35 8,82 Vol% C<sub>4</sub>-KW

entnommen. Die bei 7 aus den Ölabscheidern 6 und 13 abgezogenen Flüssigprodukte fallen in einer Menge von 422 g/h an. Der Kopf der Waschkolonne 10 wird stündlich über die Leitung 20 mit 3 l Wasser von 25°C beaufschlagt.

## 5                   Verfahren zur Herstellung von Olefinen

## Patentansprüche

10

1. Verfahren zur Herstellung von  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefinen aus Methanol, Dimethylether und gegebenenfalls Wasserdampf enthaltenden Gasgemischen in Gegenwart von Katalysatoren bei Temperaturen von 250 bis 500°C und Drucken von 0,1 - 6 bar unter Rückführung der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man zu Beginn ein Methanol/Wasser-Gemisch im Volumenverhältnis 1 : (0 bis 2) verdampft und in einem den Katalysator enthaltenden Reaktor umsetzt, die Reaktionsgase durch Abkühlung teilkondensiert, in einem Abscheider in drei Phasen auftrennt, die aus höheren Aliphaten und Aromaten bestehende Ölphase abzieht, die verbleibende wäßrige Phase und die Gasphase in einer Waschkolonne bei Drucken von 1 - 40 bar mit Wasser wäscht, über Kopf ein überwiegend  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefine enthaltendes gasförmiges Kohlenwasserstoffgemisch abzieht und in an sich bekannter Weise auftrennt, aus der Blase der Waschkolonne eine das nicht-umgesetzte Methanol und den als Zwischenprodukt gebildeten Dimethylether enthaltende wäßrige Phase abzieht und daraus in einer Abstreifkolonne Methanol und Dimethylether abdestilliert und in den Reaktor zurückführt, während man aus der Blase der Abstreifkolonne das Wasser abzieht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator einen Zeolith vom Typ H ZSM-5 enthält und die Umsetzung bei Drucken von 0,1 - 3 bar und, ent-



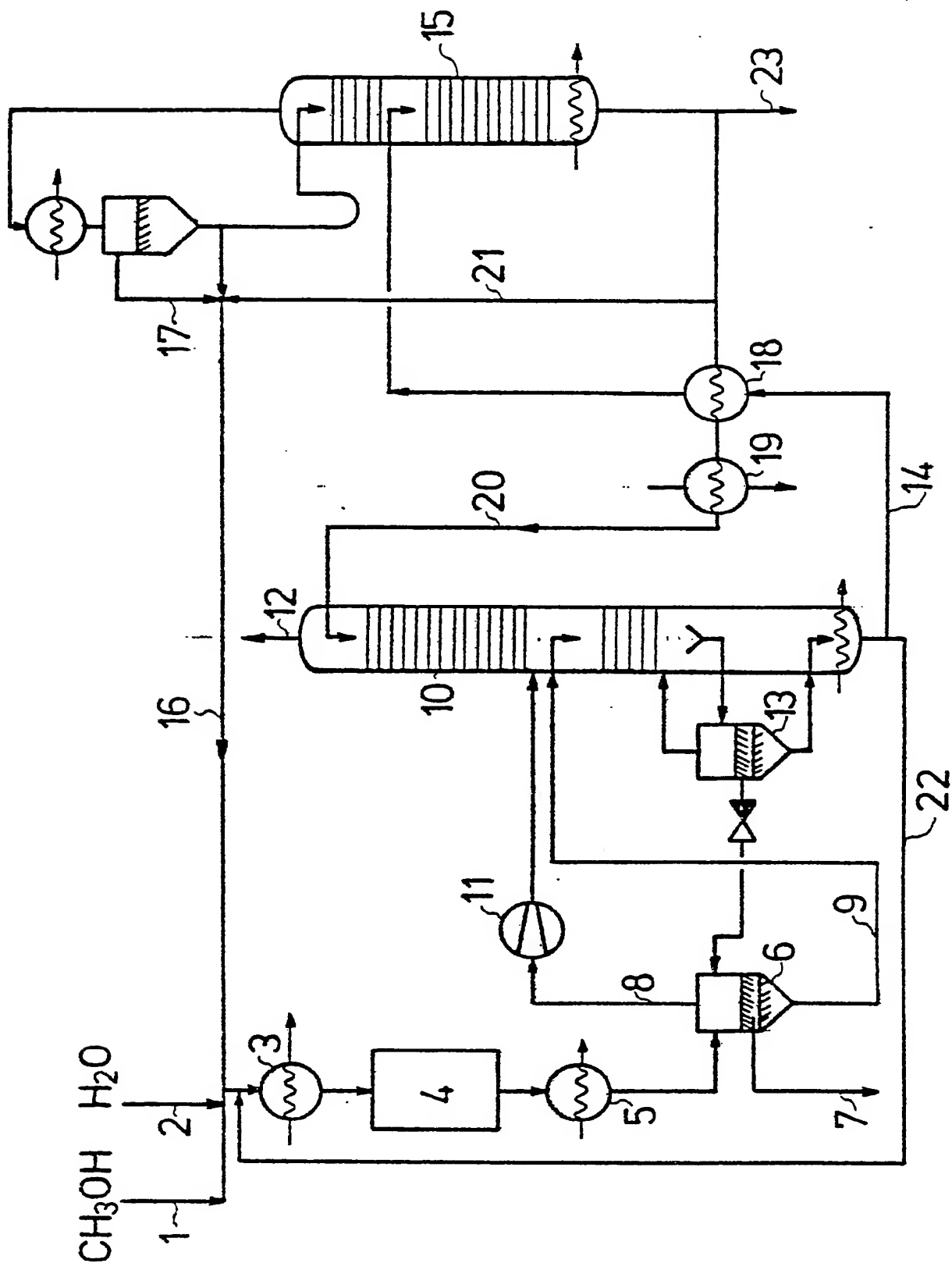
sprechend dem allmählichen Aktivitätsabfall des Katalysators, bei von 280° bis 360°C ansteigenden Temperaturen stattfindet.

- 5      3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Steuerung der Reaktionstemperatur das Methanol bei jedem Durchgang jeweils nur bis zu höchstens 80 % zu Kohlenwasserstoffen umsetzt.
- 10     4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschkolonne eine obere Absorptionszone, eine untere Abtriebszone sowie einen Ölabscheider für auskondensierende Kohlenwasserstoffe enthält.
- 15
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Waschkolonne 1 Liter Waschwasser je 3 - 200 Normliter über Kopf abgezogenes, gasförmiges Kohlenwasserstoffgemisch einsetzt.
- 20
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in der Blase um 5 - 40°C höher liegt als am Kopf der Waschkolonne.
- 25
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil der aus der Blase der Waschkolonne abgezogenen Waschlösung verdampft und in den Reaktor zurückführt.
- 30
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die Abstreifkolonne bei der Siedetemperatur des Wassers betrieben wird.
- 35
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß man von dem aus der Blase der Abstreifkolonne abgezogenen Wasser mindestens einen dem jeweils gebildeten Reaktionswasser entsprechenden Anteil aus dem System ausschleust.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil des aus der Blase der Abstreifkolonne abgezogenen Wassers abkühlt und auf den Kopf der Waschkolonne zurückführt.

5

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-10, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil des aus der Blase der Abstreifkolonne abgezogenen Wassers zur Verdünnung des Methanols in den Reaktor zurückführt.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0065112  
Nummer der Anmeldung

EP 82 10 3253.9

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - A1 - 2 928 510</u> (BASF) * Anspruch 1 *	1	C 07 C 1/20 C 07 C 11/02
A	<u>EP - A1 - 0 006 501</u> (BASF) * Ansprüche 1, 2 *	2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 07 C 1/20 C 07 C 11/02
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 16-08-1982	Prüfer KNAACK

EPA form 1503.1 06.78

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**